

A124

**CATALYST FOR CLEANING UP EXHAUST GAS AND MANUFACTURE OF SAID CATALYST****Publication number:** JP56010333 (A)**Also published as:****Publication date:** 1981-02-02

JP61037982 (B)

**Inventor(s):** KINOSHITA HIROO; SUZUKI YOSHIHIRO; AKASAKA NAOKI

JP1370682 (C)

**Applicant(s):** TOYOTA MOTOR CO LTD

US4261862 (A)

**Classification:**

- **international:** B01D53/94; B01J21/10; B01J23/00; B01J23/40; B01J23/58;  
B01J23/60; B01J23/64; B01J23/652; B01J23/656; B01J23/74;  
B01J23/89; B01D53/94; B01J21/00; B01J23/00; B01J23/40;  
B01J23/54; B01J23/74; B01J23/89; (IPC1-7): B01D53/36;  
B01J23/02; B01J23/06; B01J23/28; B01J23/32; B01J23/58;  
B01J23/60; B01J23/64; B01J23/70; B01J23/89; B01J37/02

- **European:** B01D53/94K2C; B01J23/00S; B01J23/40

**Application number:** JP19790085668 19790706**Priority number(s):** JP19790085668 19790706**Abstract of JP 56010333 (A)**

**PURPOSE:** To provide the exhaust gas cleaning catalyst which is highly active in a wide range of temperature, by coating a catalyst carrier with a spinel-structured metal oxide and thereafter causing the carrier to carry platinum and/or palladium. **CONSTITUTION:** To manufacture the catalyst for cleaning up the exhaust gas which is emitted from an internal combustion engine and contains carbon monoxide, hydrocarbon and nitrogen oxide, a catalyst carrier such as alpha-alumina or magnesia is coated with a spinel-structured metal oxide represented as  $MA_1O_4$  (M denotes Sr, Mg or the like) and the carrier is thereafter caused to carry a catalytic substance of platinum and/or palladium. The catalyst simultaneously cleans up three constituents, which are CO, HC and  $M_{ox}$ , with high efficiency in a wide range of air fuel ratio.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—10333

| ⑬ Int. Cl. <sup>3</sup> | 識別記号  | 序内整理番号  | ⑭ 公開 昭和56年(1981)2月2日 |
|-------------------------|-------|---------|----------------------|
| B 01 J 23/58            |       | 7624—4G |                      |
| 23/60                   |       | 7624—4G | 発明の数 3               |
| 23/64                   | 1 0 3 | 7624—4G | 審査請求 未請求             |
|                         | 1 0 4 | 7624—4G |                      |
| 23/89                   |       | 6674—4G |                      |
| 37/02                   | 1 0 1 | 7624—4G |                      |
| // B 01 D 53/36         |       | 7404—4D |                      |
| B 01 J 23/02            |       | 7624—4G |                      |
| 23/06                   |       | 7624—4G |                      |
| 23/28                   |       | 7624—4G |                      |
| 23/32                   |       | 7624—4G |                      |
| 23/70                   |       | 6674—4G | (全 9 頁)              |

⑮ 排気ガス浄化用触媒及びその製造方法

⑯ 特 願 昭54—85668

⑰ 出 願 昭54(1979)7月6日

⑱ 発明者 木下裕雄

豊田市秋葉町8丁目21番地100

⑲ 出願人 トヨタ自動車工業株式会社

豊田市トヨタ町1番地

⑳ 代理 人 弁理士 萩優美 外1名

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

排気ガス浄化用触媒及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 触媒担体に、 $MA\ell_2O_4$  (MはSr, Mg, Cu, Mn, Mo, Zn, Fe, Co, Niを表わす)で表わされるスピネル型構造金属酸化物をコーティングし、該担体に白金、パラジウムのうち1種又は2種を担持せしめたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。
- (2) 触媒担体に、 $MA\ell_2O_4$  (MはSr, Mg, Cu, Mn, Mo, Zn, Fe, Co, Niを表わす)で表わされるスピネル型構造金属酸化物をコーティングし、該担体に白金、パラジウムのうち1種又は2種とセリウムを担持せしめたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。
- (3) 触媒担体にコーティングされる酸化物が、 $MA\ell_2O_4$  (MはSr, Mg, Cu, Mn, Mo, Zn, Fe, Co, Niを表わす)で表わされるスピネル型構造金属酸化物と、 $Al_2O_3$ , Sr, Mg, Cu, Mn, Mo, Zn, Fe, Co, Ni

の酸化物を含有する特許請求の範囲第1項又は第2項記載の触媒。

(4) 触媒担体に、 $MA\ell_2O_4$  (MはSr, Mg, Cu, Mn, Mo, Zn, Fe, Co, Niを表わす)で表わされるスピネル型構造金属酸化物をコーティングするにあたり、前記スピネル型構造金属酸化物を予じめ無機酸もしくは有機酸を用いて処理し、該酸化物と無機酸もしくは有機酸により安定化されたアルミナゾルからなるスラリーに触媒担体を浸漬して、担体表面上にスピネル型構造金属酸化物の皮膜を形成せしめ、次いで該皮膜を乾燥。焼成してスピネル型構造金属酸化物の薄い皮膜を形成したのち、白金、パラジウムのうち1種又は2種の元素含有溶液に浸漬するか、又は更にセリウム元素含有溶液の各々に前記担体を含浸し、次いで焼成あるいは還元処理することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、内燃機関から排出される排気ガス

(1)

(2)

中の有害成分である一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC)、窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) を高能率で浄化する排気ガス浄化用触媒及びその製造方法に関するものである。

自動車等の内燃機関から放出される排気ガスの浄化に用いる触媒は、反応物の量や濃度あるいは作動中の温度など、化学反応速度に大きな影響を及ぼす因子を一定とすることができない条件下で使用されるため、これらの触媒に要求される性能も非常に巾の広い温度範囲で高い触媒活性を有していることが要求されている。

このような排気ガス浄化用触媒として、従来より、触媒担体に活性物質をコーティングし、該担体に触媒物質を担持したものが知られており、特に、活性物質として、高表面積を有する活性アルミニナ（主としてアーバルミニナ）の薄い皮膜のものが用いられていた。

しかしながら、アーバルミニナは高温下で長時間使用するとその結晶構造の変化が起き、比表面積が低下し、触媒活性の経時変化を大きく助

(3)

長し、耐久性が悪くなるという欠点を有する。また、排気ガス中には鉛やイオウ、リンの化合物等種々の触媒毒が含まれており、アーバルミニナはこれらの触媒毒と反応するので、耐被毒性に対して必ずしも満足できるものではない。更に、ニッケル、鉄等の金属酸化物あるいはそれらの混合物が触媒物質としてアーバルミニナに担持された触媒では、高温下で長時間使用するとこれらの金属酸化物がアーバルミニナと反応して触媒活性の劣化を助長するという欠点をも有している。

本発明者らはこれらの欠点を解消すべく、排気ガス中の有害な三成分を高性能で浄化する排気ガス浄化用触媒について種々研究を重ねた結果、触媒担体にある種の金属酸化物からなる活性物質を被覆しその後触媒物質を担持せしめることにより、前述三成分を同時にしかも効率良く浄化することができる高性能な触媒が得られるを見出した。

即ち、本発明は触媒担体に  $MA_2O_4$  (MはSr,

(4)

Mg, Cu, Mn, Mo, Zn, Fe, Co, Ni) を表わす。以下同じ) で表わされるスピネル型構造金属酸化物をコーティングし、該担体に白金 (Pt)、パラジウム (Pd) のうち1種又は2種を担持せしめるか又は更にセリウム (Ce) を各々担持せしめてなる排気ガス浄化用触媒及びその製造方法を提供するものである。

本発明の触媒は、触媒担体表面皮膜におけるスピネル型構造金属酸化物 ( $MA_2O_4$ ) が、全被覆量中 90 重量% 以上であり、また金属 M の酸化物が全被覆量中 10 重量% 以下であることが好ましい。又該触媒は特に空燃比 A/F (内燃機関へ送入するガソリンに対する空気の重量比) が 13.5 乃至 15.5 の範囲内で運転される内燃機関からの排気ガス中前記有害成分の同時浄化に優れた効果を発揮する。

本発明による触媒の製造方法を更に詳しく以下に記す。

アルミニナを 5 ~ 20 重量% 含有する無機酸或は有機酸により安定化されたアルミニゾルに

(5)

蒸留水及び必要に応じて 0.1 ~ 1.0 - 重量% の硝酸アルミニウム [ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ] を添加して混合する。このアルミニゾル溶液にあらかじめ無機酸或は有機酸を用いて処理された前記スピネル型構造金属酸化物の微粉末を加えてスピネル分 20 ~ 60 重量% を含有するスピネルスラリーを調製する。この際使用されるスピネル型構造金属酸化物は以下の如く調製される。

スピネル型構造金属酸化物の製造は通常の方法、例えば本発明の場合のスピネル型構造金属酸化物は  $MA_2O_4$  であるので、金属 M の酸化物の粉末とアルミニナ粉末を混合し、これを 1200 ~ 1600°C の温度で加熱焼成する方法により得られる。ただし本発明として使用される為には、上記金属 M の酸化物の粉末及びアルミニナ粉末の平均粒径は 0.5 ~ 2.5 μ であることが好ましい。又上記の如く調製されたスピネル型構造金属酸化物の粉末の平均粒径も粉碎処理により 0.5 ~ 2.5 μ とすることが好ましい。平均粒径が 0.5 μ 以下又は 2.5 μ 以上の粉末を用いて担体表面にコー

(6)

ティングした場合、生成した被膜の強度は著しく劣る。

上記方法によつて調製されたスピネル型構造金属酸化物の微粉末を例えば硝酸、塩酸等のような無機酸、或は酢酸のような有機酸を用いて洗浄処理を行ない、次いで蒸留水を用いて更に洗浄し、乾燥焼成することにより本発明に使用されるスピネル型構造金属酸化物の微粉末が得られる。この洗浄処理の目的は、洗浄未処理のスピネル型構造金属酸化物の水浸 pH が 10~11 であり、これを洗浄処理によつて pH 7~9 に調整することである。ここで水浸 pH とは粉末をその 1.5 倍重量の蒸留水に浸漬し 20~30 分間攪拌した後の懸濁液の pH であり、例えば水浸 pH が 7~9 というのは、粉末が溶液中でほぼ中性を示すことをいう。洗浄未処理のスピネル型構造金属酸化物の微粉末を用いて、無機酸或は有機酸により安定化したアルミニナゾルとのスラリーを調製した場合には、その微粉末の堿基性の為にスピネルスラリーの粘度が安定せず、粗体

(7)

表面にコーティングされたスピネル型構造金属酸化物の皮膜が均一にならない。したがつて、この洗浄処理による水浸 pH の調整は、触媒製造において非常に重要な工程といえる。又以上の如く製造したスラリーに硝酸アルミニウムを添加した場合には、スラリーの粘度調整が可能になると併に、スピネル型構造金属酸化物皮膜の密着性を向上させることができる。

得られたスピネルスラリーに通常の方法、例えば触媒担体特にモノリス状担体を浸漬し、これを引き上げてセル内のスラリーを空気流で吹き飛ばし、担体表面にスピネルスラリーを付着させる。次いで室温ないし 150°C で乾燥し 500~1400°C 好ましくは 400~800°C で焼成する。浸漬乾燥及び焼成工程は所望の厚さのスピネル皮膜が得られるまで 2 回以上繰り返すことができる。ただし前記の如くコーティング皮膜中のスピネル型構造金属酸化物は 9.0 重量% 以上、又アルミニナは 1.0 重量% 以下とすることが適当である。次に、該担体を白金、パラジウムのう

(8)

ち 1 種又は 2 種の元素含有溶液に浸漬するか、又は更にセリウム元素含有溶液の各々に浸漬してから、酸化性雰囲気或は窒素などの不活性雰囲気、或は水素などの還元性雰囲気で焼成することにより、本発明の触媒が得られる。特にスピネル型構造金属酸化物表面にセリウムを担持した場合には、セリウムは種々の酸化物の形態、例えば CeO<sub>2</sub> 又は Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をとり担体表面上の酸素の出し入れが容易となり排気ガス中の有害成分である CO, HC, NO<sub>x</sub> を高能率で浄化するのに効果がある。

本発明による担体は粒状、モノリス状などの形状のものが用いられ、特にモノリス状担体の材料としては、コージエライト、ムライト、ローラルミナ、マグネシア、シリコンカーバイト、シリコンナイトライド等が適当である。本発明で用いる 5~20 重量% 濃度のアルミニナゾルは、例えば特公昭 40-3658 号公報に記載されるような方法によつて製造される無定形纖維状コロイダルアルミナであり、無機酸又は有機

(9)

酸で安定化されているものであれば良い。酢酸、磷酸、乳酸、酪酸等の有機酸、硝酸、塩酸等の無機酸、及びこれ等の混酸が安定剤として使用できる。

本発明で用いられる触媒物質及びその担持量は、セリウム 0.01~2.0 モル/L で好ましくは 0.1 モル~0.6 モル/L、又白金、パラジウムは各々 0.01~5.0 g/L で好ましくは 0.5~3.0 g/L、白金とパラジウムの総量は 0.01~5.0 g/L で好ましくは 0.5~3.0 g/L であることが適当である。

以下、本発明を実施例と比較例とにより具体的に説明する。

#### 実施例 1

平均粒径 4 μ の酸化ニッケル 300 g と平均粒径 10 μ のアルミナ 410 g を小型 V 型混合器を用いて混合し、その混合物をルツボに取り、1400°C で 20 時間電気炉中で焼成した。冷却後焼成物を 0.1N の硝酸溶液 1 L を用いて洗浄処理した。更に蒸留水 2 L を用いて洗浄処理を行つた。その後該洗浄物を 500°C で 12 時間焼成した。焼

(10)

成物をアルミナ製ポールミルを用いて乾式粉碎を行い、平均粒径 6 μ のスピネル型構造金属酸化物を得た。次に酢酸で安定化したアルミナ含有率 10 重量% のアルミナゾル 300g に蒸留水 250g を加え、更に硝酸アルミニウム [Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O] を 45g 加え混合して混合溶液を得た。この溶液に平均粒径 6 μ の該スピネル型構造金属酸化物 500g を加えスピネルスラリーを調製した。スラリーの粘度は 250 cps であつた。このスラリー中にコージエライト質モノリス状粗体（直径 9mm、長さ 76mm の円筒状。以下同様）を 120 秒間浸漬し、これを引き上げてセル内につまつているスラリーを空気流で吹き飛ばし、150°C で 3 時間乾燥した後、600°C で 3 時間焼成した。被覆量は 50g であり被覆物中の NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は 93% アルミナ分 7% であつた。この粗体を塩化白金酸水溶液 500cc (Pt を 0.8g 含有) 中に室温で 30 分間浸漬した。引き上げてセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし、150°C の熱風で急速乾燥し 5% の水素を含有する 500°C

01

の窒素雰囲気で 3 時間還元処理した。この操作を 2 度繰り返した。粗体への Pt の担持量は 0.76g であつた。

## 実施例 2

平均粒径 4 μ の酸化マグネシウム 160g と平均粒径 10 μ のアルミナ 410g を小型 V 型混合機を用いて混合し、その混合物をルツボに取り 1400°C で 20 時間電気炉中で加熱焼成した。該焼成物を実施例 1 と同様の操作で硝酸による洗浄処理を行つた後、該焼成物を用いてスラリーを調製し、モノリス状粗体への被覆量 50g を得た。被覆物中の MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は 93%、アルミナ分 7% であつた。この粗体を硝酸パラジウム溶液 500cc (Pd を 1.33g 含有) 中に 30 分間浸漬した。これを引き上げてセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし、150°C で 3 時間乾燥し、500°C で 2 時間焼成した。冷却後、パラジウムが担持された該粗体を塩化白金酸水溶液 500cc (Pt を 0.45g 含有) 中に室温で 30 分間浸漬した。これを引き上げてセル内の液滴を空気流で吹き飛

02

ばし、150°C の熱風で急速乾燥し、5% の水素を含有する 500°C の窒素雰囲気で 3 時間還元処理し、その後 500°C で 2 時間焼成した。粗体への担持量は Pd 0.53g、Pt 0.23g であつた。

## 実施例 3

平均粒径 5 μ の酸化コバルト 300g と平均粒径 10 μ のアルミナ 410g を小型 V 型混合器を用いて混合し、その混合物をルツボに取り、1400°C で 20 時間電気炉中で加熱焼成した。該焼成物を実施例 1 と同様の操作で酢酸による処理を行ない該焼成物を用いてスラリーを調製し、モノリス状粗体へコーティングした。被覆量 50g であつた。被覆物中の CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は 93%、アルミナ分 7% であつた。この粗体を硝酸コバルト水溶液 500cc (Co 1.8 モル含有) 中に 10 分間浸漬した。これを引き上げてセル内の液滴を吹き飛ばし、150°C で 3 時間乾燥し、500°C で 2 時間焼成した。冷却後、コバルトが担持された該粗体を硝酸パラジウム溶液 500cc (Pd を 1.9g 含有) 中に浸漬した。これを引き上げてセル内

03

の液滴を空気流で吹き飛ばし、150°C で 3 時間乾燥し、500°C で 2 時間焼成した。粗体への担持量は Co 0.1 モル、Pd 0.76g であつた。

## 実施例 4

平均粒径 4 μ の酸化コバルト 300g と平均粒径 10 μ のアルミナ 410g を小型 V 型混合器を用いて混合し、その混合物をルツボに取り、1400°C で 20 時間電気炉中で焼成した。冷却後該焼成物を 0.1N の硝酸溶液 1L を用いて洗浄処理した。更に蒸留水 2L を用いて洗浄処理を行つた。その後該焼成物を 300°C で 12 時間焼成した。該焼成物をアルミナ製ポールミルを用いて乾式粉碎を行い、平均粒径 6 μ のスピネル型構造金属酸化物を得た。次に酢酸で安定化したアルミナ含有率 10 重量% のアルミナゾル 300g に蒸留水 250g を加え、更に硝酸アルミニウム [Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O] を加え混合して混合溶液を得た。この溶液に平均粒径 6 μ の該スピネル型構造金属酸化物の微粉末 500g を加え、スピネルスラリーを調製した。スラリーの粘度は

04

250 cps であつた。このスラリー中にコーライト質モノリス状担体を120秒間浸漬しこれを引き上げてからセル内のスラリーを空気流で吹き飛ばし、150°Cで3時間乾燥した後、600°Cで3時間焼成した。被覆量は50gであり、被覆物中の $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ は9.3重量%、アルミナ分7%であつた。この担体を硝酸セリウム水溶液(Ceを1.8モル含有)中に30分間浸漬した。引き上げてセル内の液滴を吹き飛ばし、150°Cで3時間乾燥後、500°Cで2時間焼成した。つぎにこの担体を塩化白金酸水溶液500cc(Ptを1.59含有)中に30分間浸漬し、引き上げてセル内の液滴を吹き飛ばし150°Cの熱風で急速乾燥し、5%水素を含有する500°Cの窒素雰囲気で3時間還元処理した。担体へのCeの担持量は0.1モル、Ptは0.76gであつた。

## 実施例5

平均粒径4μの酸化マグネシウム160gと平均粒径10μのアルミナ410gを小型V型混合器を用いて混合し、その混合物をルツボに取り、

07

1400°Cで20時間焼成した。該焼成物を実施例4と同様の操作で硝酸による洗浄処理を行なつた後、該焼成物を用いてスラリーを調製しモノリス状担体へコーティングして被覆量50gのモノリス状担体を得た。被覆物中の $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ は9.3%、アルミナ分7%であつた。この担体を硝酸セリウム水溶液500cc(Ceを1.8モル含有)中に30分間浸漬した。セリウムが担持された該担体を塩化白金酸と塩化パラジウムを含む混合溶液500cc(Ptを0.46g、Pd 1.06g含有)中に30分間浸漬した。これを引き上げてセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし、150°Cの熱風で急速乾燥し、5%の水素を含有する500°Cの窒素雰囲気で3時間還元処理し、その後500°Cで2時間焼成した。担体への担持量はCe 0.1モル、Pt 0.23g、Pd 0.53gであつた。

## 実施例6

平均粒径3μの酸化銅320gと平均粒径10μのアルミナ410gを小型V型混合器を用いて混合し、その混合物をルツボに取り、1400°Cで

08

20時間電気炉中で加熱焼成した。該焼成物を実施例1と同様の操作で酢酸による処理を行ない、該焼成物を用いてスラリーを調製しモノリス状担体へコーティングして被覆量50gのモノリス状担体を得た。被覆物中の $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ は9.3%、アルミナ7%であつた。この担体を硝酸セリウム水溶液500cc(Ceを1.8モル含有)中に30分間浸漬し、これを引き上げてセル内の液滴を吹き飛ばし、150°Cで3時間乾燥し500°Cで2時間焼成した。セリウムの担持された該触媒を硝酸パラジウム水溶液500cc(Pdを1.9g含有)中に30分間浸漬し、これを引き上げてセル内の液滴を吹き飛ばし、150°Cで3時間乾燥し、500°Cで2時間焼成した。担体への担持量はCe 0.1モル、Pd 0.76gであつた。

## 実施例7

実施例5と同様の操作で硝酸により処理された $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 粉末を調製した。次に塩酸で安定化したアルミナ含有率1.0重量%のアルミナゾル360gに蒸留水300gを加え、更に硝酸アルミ

07

ニウム( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )を54g加え、混合溶液を得た。この溶液に平均粒径6μの該スピネル型構造金属酸化物粉末360gを加えスピネルスラリーを調製した。スラリーの粘度は200cps であつた。このスラリー中にコーライト質モノリス状担体を120秒間浸漬し、これを引き上げてセル内のスラリーを空気流で吹き飛ばし、150°Cで3時間乾燥したのち、600°Cで3時間焼成した。被覆量は40gであり、被覆物中の $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ は8.8%、アルミナ分12%であつた。この担体を塩化白金酸と、塩化ロジウムを含有する混合溶液500cc(Pt 0.46g、Pd 1.19g含有)中に30分間浸漬し、これを引き上げてセル内の液滴を吹き飛ばし、150°Cの熱風で急速乾燥し、5%の水素を含有する500°Cの窒素雰囲気で3時間還元処理し、更に500°Cで2時間焼成した。白金とパラジウムの担持された該担体を硝酸セリウム水溶液500cc(Ceを1.8モル含有)中に30分間浸漬し、これを引き上げてセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし、150°C

08

特開昭56-10333(6)

で3時間乾燥したのち、500°Cで2時間焼成した。担体への担持量はCe 0.1モル、Pt 0.23g、Pd 0.55gであつた。

#### 実施例8

平均粒径4μの酸化ストロンチウム(SrO)420gと平均粒径10μのアルミナ410gを小規V型混合器を用いて混合し、その混合物をルツボに取り1400°Cで20時間電気炉中で焼成した。該焼成物を実施例1と同様の操作で硝酸による洗浄処理を行なつた後、該焼成物を用いてスラリーを調製し、モノリス状担体へコーティングした。被覆量は50gであつた。被覆物中のSrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は93%、アルミナ分は7%であつた。この担体を硝酸セリウム水溶液500cc(Ceを1.8モル含有)中に30分間浸漬した。セリウムが担持された該担体を塩化白金酸と塩化パラジウムを含む混合溶液500cc(Ptを0.46g、Pdを1.06g含有)中に30分間浸漬した。これを引き上げてセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし、150°Cの熱風で急速乾燥し、5%の水素を含有

49

する500°Cの窒素雰囲気で3時間還元処理し、その後500°Cで2時間空気雰囲気で焼成した。担体への担持量は、Ce 0.1モル、Pt 0.22g、Pd 0.53gであつた。

#### 実施例9

平均粒径5μの酸化マンガン(MnO)290gを用いて、実施例8と同様にモノリス状担体へMnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を含有するコーティング層を形成した。該担体にセリウム、白金、パラジウムを担持させた結果その担持量は各々Ce 0.1モル、Pt 0.25g、Pd 0.52gであつた。

#### 実施例10

平均粒径5μの酸化モリブデン(MoO<sub>3</sub>)520gを用いて、実施例8と同様にモノリス状担体へMoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を含有するコーティング層を形成した。該担体にセリウム、白金、パラジウムを担持せしめた結果その担持量は各々Ce 0.1モル、Pt 0.20g、Pd 0.55gであつた。

#### 実施例11

平均粒径5μの酸化亜鉛(ZnO)330gを用い

50

て、実施例8と同様にモノリス状担体へZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を含有するコーティング層を形成した。該担体にセリウム、白金、パラジウムを担持せしめた結果、その担持量は各々Ce 0.1モル、Pt 0.24g、Pd 0.50gであつた。

#### 実施例12

平均粒径5μの酸化鉄(FeO)290gを用いて実施例8と同様にモノリス状担体へFeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を含有するコーティング層を形成した。該担体にセリウム、白金、パラジウムを担持せしめた結果、その担持量は各々Ce 0.1モル、Pt 0.25g、Pd 0.53gであつた。

#### 比較例1

酢酸で安定化したアルミナ含有率10重量%のアルミナソル300gに蒸留水250gを加え、更に硝酸アルミニウム[Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O]45gを加え次に平均粒径10μのアーミナ500gを加えアルミナスラリーを調製した。スラリーの粘度は200cpsであつた。このスラリー中にコーチエライト質モノリス状担体を120秒間浸

51

漬し、これを引き上げてセル内につまつているスラリーを空気流で吹き飛ばし、150°Cで3時間乾燥した後600°Cで3時間焼成した。アルミナの被覆量は50gであつた。この担体を塩化白金酸水溶液500cc(Ptを0.95g含有)中に室温で30分間浸漬した。これを引き上げてセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし、150°Cの熱風で急速乾燥し5%の水素を含有する500°Cの窒素雰囲気で3時間焼成した。担体へのPtの担持量は0.76gであつた。

#### 比較例2

比較例1と同様の操作でコーチエライト質モノリス状担体の表面にアルミナ皮膜を形成せしめた。アルミナの皮膜は50gであつた。この担体を硝酸パラジウム溶液500cc(Pdを0.67g含有)中に室温で30分間浸漬した。これを引き上げてセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし、150°Cで3時間乾燥したのち、500°Cで2時間焼成した。Pdの担持されたこの担体を塩化白金酸水溶液500cc(Ptを0.29g含有)中に30分

52

間浸漬した。これを引き上げてセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし、150°Cの熱風で急速乾燥し、5%の水素を含有する500°Cの窒素雰囲気で3時間還元焼成した。その後更に500°Cで2時間電気炉中で焼成した。担体への担持量はPd 0.53g、Pt 0.23gであつた。

## 比較例 3

比較例1と同様の操作でコーディエライト質モノリス状担体の表面にアルミナ皮膜を形成せしめた。アルミナの被覆量は50gであつた。この担体を硝酸コバルト水溶液500cc(Coを1.0モル含有)中に浸漬した。これを引き上げてセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし、150°Cで3時間乾燥した後、500°Cで2時間焼成した。コバルトの担持されたこの担体を硝酸パラジウム溶液500cc(Pdを0.96g含有)中へ30分間浸漬した。これを引き上げてセル内の液滴を吹き飛ばし、150°Cで3時間乾燥し、500°Cで2時間焼成した。この担体への担持量は、Co 0.1モル、Pd 0.76gであつた。

44

中に30分間浸漬した。これを引き上げてセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし150°Cで3時間乾燥した後500°Cで2時間焼成した。セリウムの担持されたこの担体を塩化ロジウム水溶液500cc(Rhを0.09g含有)中に30分間浸漬し、引き上げてセル内の液滴を吹き飛ばした後、150°Cで3時間乾燥し更に500°Cで2時間焼成した。セリウムとロジウムを担持させた該担体を塩化白金酸水溶液500cc(Ptを0.86g含有)中に浸漬し、引き上げてセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし、150°Cの熱風で急速乾燥し、5%の水素を含有する500°Cの窒素雰囲気で3時間還元焼成し、その後500°Cで2時間焼成する。担体への担持量はCe 0.1モル、Pt 0.69g、Rh 0.07gであつた。

## 比較例 6

比較例1と同様の操作でコーディエライト質モノリス状担体表面にアルミナ皮膜を形成せしめた。アルミナの被覆量は、50gであつた。この担体を硝酸セリウム水溶液500cc(Ceを1.0モル含有)中に30分間浸漬し、これを引き上げてセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし、150°Cで3時間乾燥したのち、500°Cで2時間焼成した。セリウムの担持された該担体を塩化白金酸水溶液500cc(Ptを0.95g含有)中に30分間浸漬した。これを引き上げて、セル内の液滴を空気流で吹き飛ばし、150°Cの熱風で急速乾燥し、5%の水素を含有する500°Cの窒素雰囲気で3時間還元焼成した。担体への担持量はCe 0.1モル、Pt 0.76gであつた。

44

## 比較例 4

比較例1と同様の操作でコーディエライト質モノリス状担体の表面にアルミナ皮膜を形成せしめた。アルミナ被覆量は50gであつた。この担体を硝酸セリウム水溶液500cc(Ceを1.0モル含有)中に30分間浸漬し、これを引き上げてセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし、150°Cで3時間乾燥したのち、500°Cで2時間焼成した。セリウムの担持された該担体を塩化白金酸水溶液500cc(Ptを0.95g含有)中に30分間浸漬した。これを引き上げて、セル内の液滴を空気流で吹き飛ばし、150°Cの熱風で急速乾燥し、5%の水素を含有する500°Cの窒素雰囲気で3時間還元焼成した。担体への担持量はCe 0.1モル、Pt 0.76gであつた。

## 比較例 5

比較例1と同様の操作でコーディエライト質モノリス状担体表面にアルミナ皮膜を形成せしめた。アルミナの被覆量は50gであつた。この担体を硝酸セリウム水溶液(Ceを1.0モル含有)

44

中に30分間浸漬した。これを引き上げてセル内の液滴を吹き飛ばし、150°Cで3時間乾燥したのち、500°Cで2時間焼成した。セリウムの担持された該担体を塩化白金酸と塩化パラジウムを含む混合溶液500cc(Ptを0.29g、Pd 0.66g含有)中に30分間浸漬した。これを引き上げてセル内の液滴を吹き飛ばし、150°Cの熱風で急速乾燥し、5%の水素を含有する500°Cの窒素雰囲気で3時間還元焼成した後、500°Cで2時間焼成した。担体への担持量はCe 0.1モル、Pt 0.23g、Pd 0.53gであつた。

以上の実施例及び比較例により得た排気ガス浄化用触媒について耐久試験及び浄化率試験を行なつた。

## (1) 耐久試験

各実施例及び比較例により得られた触媒を、ステンレス製の円筒状容器に充填して自動車用のコンバーターとした。使用したエンジンは6気筒2000ccである。コンバーターをエギゾーストパイプに接続して、回転数2000rpm、吸気

44

負圧 - 240mHg、平均空燃比 A/F 14.53 に設定し、更に触媒床温度 650~750°C に設定した。燃料は市販の無鉛ガソリンを使用した。以上の条件で 200 時間運転した。

## (2) 净化率試験

净化率の測定は、同じく 6 気筒 2000cc エンジンを用い、コンバーターへの入ガス温度 400°C の条件で、空燃比 A/F は適宜可変して測定した。排気ガス成分の分析は CO に関しては NDIR ( 非分散赤外分析計 ) HC に関しては FID ( 水素イオン検出器 ) NOx に関してはケミルミネッセンス ( 化学発光分析計 ) で分析した。

以上の測定結果を次の第 1 表に示す。

第 1 表

| 実施例 | 初期浄化率 (%) |    |     | 耐久試験後の浄化率 (%) |    |     |
|-----|-----------|----|-----|---------------|----|-----|
|     | CO        | HC | NOx | CO            | HC | NOx |
| 1   | 96        | 94 | 94  | 93            | 90 | 91  |
| 2   | 97        | 94 | 95  | 94            | 91 | 92  |
| 3   | 96        | 92 | 93  | 92            | 89 | 89  |
| 4   | 96        | 94 | 94  | 94            | 92 | 91  |
| 5   | 97        | 95 | 95  | 95            | 93 | 92  |
| 6   | 96        | 94 | 93  | 93            | 91 | 90  |
| 7   | 94        | 93 | 93  | 92            | 91 | 90  |
| 8   | 96        | 95 | 94  | 94            | 91 | 90  |
| 9   | 96        | 94 | 94  | 93            | 91 | 91  |
| 10  | 97        | 96 | 95  | 95            | 92 | 92  |
| 11  | 95        | 93 | 93  | 93            | 90 | 91  |
| 12  | 96        | 95 | 94  | 93            | 92 | 90  |

| 比較例 | 初期浄化率 (%) |    |     | 耐久試験後の浄化率 (%) |    |     |
|-----|-----------|----|-----|---------------|----|-----|
|     | CO        | HC | NOx | CO            | HC | NOx |
| 1   | 94        | 92 | 92  | 88            | 82 | 62  |
| 2   | 96        | 93 | 92  | 90            | 87 | 70  |
| 3   | 95        | 91 | 90  | 90            | 84 | 60  |
| 4   | 94        | 93 | 92  | 90            | 85 | 70  |
| 5   | 96        | 94 | 94  | 93            | 91 | 90  |
| 6   | 94        | 95 | 92  | 91            | 90 | 78  |

回

回

これを検討すると、実施例 1 ~ 12 で調製された  $MAl_2O_4$  ( M として実施例 1 では Ni、実施例 2, 5, 7 では Mg、実施例 3, 4 では Co、実施例 6 では Cu、実施例 8 では Sr、実施例 9 では Mn、実施例 10 では Mo、実施例 11 では Zn、実施例 12 では Fe を使用した。 ) をコーティングした触媒の浄化率は、耐久試験後においても、低下が極めて少なく、これに比して比較例 1 ~ 6 で調製された触媒の浄化率はいずれも低下が大であり、特に、NOx の浄化率の低下は著しいことがわかる。なお第 1 表における浄化率は空燃比 A/F 14.53 IC における浄化率である。

また、本発明者等は、得られた排気ガス浄化用触媒が排気ガス中の有害成分である CO, HC, NOx を広い空燃比範囲において、高能率で浄化するということを、次の様な実験より明らかにした。まず、上記有害成分を全て 60% 以上浄化する空燃比 A/F の幅を図中  $\overline{AB}$  の如く表わした。これは排気ガス中、リッチ側の CO, HC 及

びリーン側の NOx に対する浄化性能を示す尺度となる。それから各実施例、及び比較例より得られた触媒について、耐久試験前後ににおけるこの空燃比幅  $\overline{AB}$  を測定した。その結果を第 2 表に示す。

回

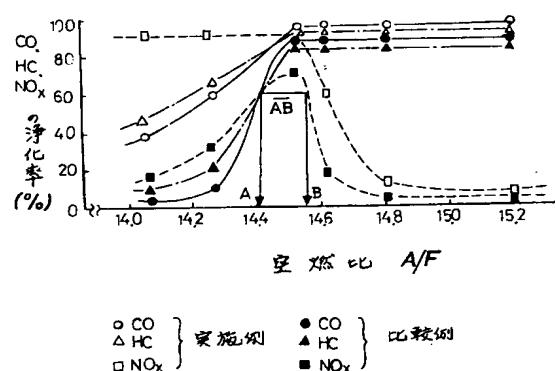
回

第2表

|     | 初期空燃比幅 | 耐久試験後の空燃比幅 |
|-----|--------|------------|
| 実施例 |        |            |
| 1   | 0.42   | 0.35       |
| 2   | 0.44   | 0.36       |
| 3   | 0.41   | 0.32       |
| 4   | 0.44   | 0.36       |
| 5   | 0.45   | 0.37       |
| 6   | 0.43   | 0.33       |
| 7   | 0.42   | 0.35       |
| 8   | 0.44   | 0.33       |
| 9   | 0.43   | 0.36       |
| 0   | 0.42   | 0.31       |
| 11  | 0.42   | 0.33       |
| 12  | 0.41   | 0.32       |
| 比較例 |        |            |
| 1   | 0.33   | 0.08       |
| 2   | 0.34   | 0.12       |
| 3   | 0.30   | 0.07       |
| 4   | 0.35   | 0.14       |
| 5   | 0.37   | 0.33       |
| 6   | 0.35   | 0.26       |

60

60



## 第1頁の続き

⑦発明者 鈴木喜博

豊田市トヨタ町530番地

⑦発明者 赤坂直己

豊田市トヨタ町522番地